

526103

Dpto. de Patentes 24 FEB 2005

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional(43) Fecha de publicación internacional
11 de Marzo de 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/020354 A2(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C03C 1/00(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2003/004705(22) Fecha de presentación internacional:
29 de Agosto de 2003 (29.08.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
NL/a/2002/000026
30 de Agosto de 2002 (30.08.2002) MX(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
VITRO EUROPA LTD. [—/CH]; Route du Mont-Carmel
1, CH-1762 Givisiez (CH).

(72) Inventor; e

(75) Inventor/Solicitante (para US solamente): PITASZCZESNIEWSKI, Antonio [MX/MX]; Grand-Rue 13,
CH-1700 Fribourg (CH).(74) Mandatario: OLIVIER TENORIO, Miguel Angel;
Av. Ricardo Margain Zozaya No. 440, Col. Valle del
Campestre, Garza García, Nuevo León 66265 (MX).(81) Estados designados (nacional): BR, CA, CN, CR, ID, KR,
TR, US.(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

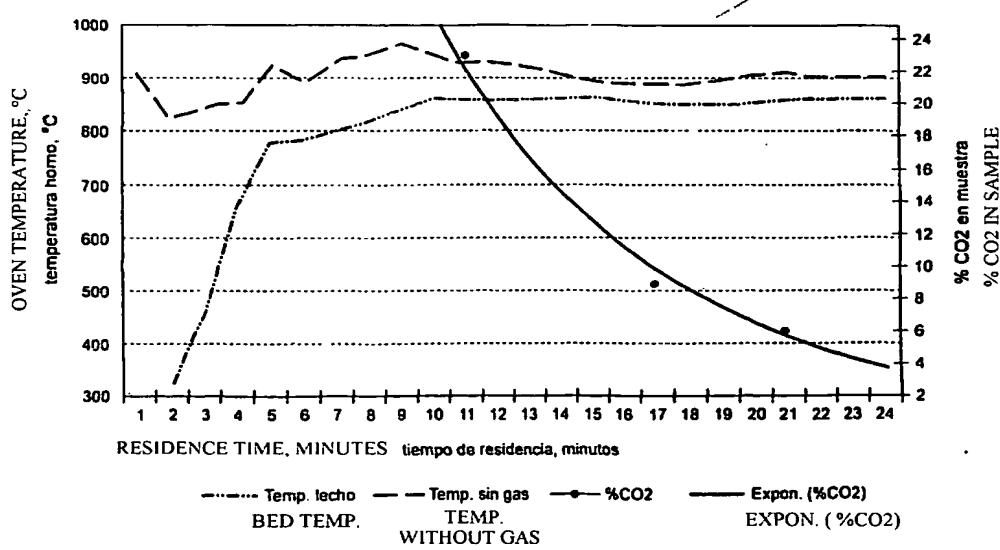
Publicada:

— sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PRE-REACTIONED BATCHES OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF GLASS FORMULAS

(54) Título: METODO PARA PREPARAR CARGAS PRE-REACCIONADAS DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DE FORMULAS DE VIDRIO



(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing pre-reacted synthetic batches, with a low content of carbon dioxide, for the production of glass formulas, which comprises mixing stoichiometric amounts of substances, containing molecular systems of silica-sodium, silica-sodium-calcium, silica-sodium-magnesium, silica-calcium-magnesium, silica-sodium-calcium-magnesium and mixtures thereof, having reaction temperatures which do not form a liquid phase, that are selected from invariant points or from points on a line connecting invariant points of phase diagrams of said molecular systems, to complete a desired molecular formula; adding cullet to the mixture; and calcining the mixture to a reaction temperature which does not form a liquid phase, wherein the CO₂ is liberated.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2004/020354 A2



Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) Resumen: Un método para preparar cargas sintéticas pre-reaccionadas dematerias primas, con bajo contenido de bióxido de carbono, para la producción de formulas de vidrio, que comprende: mezclar cantidades estequiométricas de 5 substancias que contienen sistemas moleculares de sflice-sodio, sflice-sodio calcio, sflice-sodio-magnesio, sflice-calcio-magnesio, sflice-sodio-calcio magnesio y mezclas de los mismos, que tienen temperaturas de reacción que no forman fase líquida, que se seleccionan de puntos invariantes o de puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de fases de dichos 10 sistemas moleculares, para completar una formula molecular deseada; adicionar cullet a la mezcla; y calentar la mezcla a una temperatura de reacción que no forma fase líquida y que libera el CO₂.

METODO PARA PREPARAR CARGAS PRE-REACCIONADAS DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DE FORMULAS DE VIDRIO.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION,

5 A. CAMPO DE LA INVENCION.

Esta invención se refiere a cargas de materias primas para preparar vidrio y, más específicamente, a un método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio, a las cuales se adiciona cullet (pedacería de vidrio de reciclaje) a fin de 10 aumentar la velocidad de procesamiento de calcinación, el grado de descarbonatación de la carga y la formación de las estructuras cristalinas deseadas.

B. DESCRIPCION DE LA TECNICA RELACIONADA.

La carga para preparar vidrio fundido ha consistido, desde hace muchos 15 años, en alimentar componentes independientes para vidrio, típicamente sílice, carbonato de sodio, carbonato de calcio, boratos, feldespato, dolomita, caolín, etc., en proporciones que van de acuerdo a la formulación de vidrio deseada, a un horno de fundición a temperaturas que varían de 1400 a 1600°C.

Estas cargas típicas incluyen materias primas que tienen diferentes 20 puntos de fusión y reaccionan a diferentes temperaturas bajo diferentes condiciones de operación.

Durante el proceso de fusión de las materias primas, se llevan a cabo muchas reacciones diferentes en el horno de fusión del vidrio que producen emisiones gaseosas en forma de burbujas que crean la necesidad de

establecer una zona de refinación y acondicionamiento para la masa de vidrio fundido en el horno, lo cual, a su vez, da por resultado una limitación del tiempo de residencia de la masa fundida, así como altas temperaturas y la necesidad de un control muy cuidadoso de las restricciones de las emisiones 5 ambientales.

Adicionalmente, las altas temperaturas y la naturaleza corrosiva de los diversos tipos de reacciones que se llevan a cabo en el horno de fusión, tienen influencia en la vida del horno de fundición lo cual se considera siempre como un aspecto importante.

10 La patente Norteamericana No. 3,082,102 de Cole y otros, describe un proceso para producir vidrio fundido, manteniendo la carga de vidrio a una temperatura y durante un tiempo suficientes para completar la reacción química entre las partículas de los componentes, mientras la carga completa permanece en estado sólido al completar la reacción, antes de someter el
15 vidrio en "embrión" así formado a una temperatura suficiente para fundirlo.

La patente Norteamericana No. 4,920,080 de Demarsest, describe un método para pre-calentar y pre-reaccionar todas las porciones de la carga antes de la etapa de fusión, en dos porciones separadas, una primera porción de SiO_2 con Na_2CO_3 en una primera zona de pre-reacción, durante un tiempo y
20 a una temperatura suficientes para formar un producto que consiste predominantemente de silicato de sodio, y calentar una segunda porción de SiO_2 con CaCO_3 en una segunda zona de pre-reacción durante un tiempo y a una temperatura suficientes para dejar el calcio libre de carbonatos.

Puede concluirse que, de los métodos discutidos en las patentes anteriormente mencionadas, se han hecho esfuerzos para proporcionar materias primas pre-reaccionadas en las cuales los componentes gaseosos han sido ventajosamente eliminados.

- 5 Sin embargo, los métodos anteriormente discutidos tratan toda mezcla de carga a temperaturas muy cuidadosamente controladas para evitar que las reacciones que se llevan a cabo no formen una fase líquida fundida debido al peligro que representa la dificultad de manejar una carga que incluye fases sólidas y líquidas.
- 10 En la Patente Norteamericana No. 6, 358,870 de Antonio Pita y Hugo Bolio, y su correspondiente solicitud de patente Mexicana No. NL/a/2001/000043, se menciona que una carga para diferentes propósitos, principalmente para vidrio plano, vidrio para envases (vidrio soda-cálcico y borosilicato), fibra de vidrio, etc., consiste en una formula molecular que
- 15 comprende diverso número de moléculas de Si, Na, Ca, Mg, Bo, etc., que pueden ser claramente aproximadas a partir de substancias naturales, minerales parcialmente tratados, o productos intermedios de minerales tratados, que incluyen sistemas moleculares de Si-Na, Si-Na-Ca, Si-Na-Mg, Si-Ca-Mg, Si-Na-Ca-Mg y mezclas de los mismos, algunos de los cuales están en
- 20 la forma de substancias pre-reaccionadas y algunos de los cuales tienen que ser convenientemente pre-reaccionados en un horno de calcinación y, en cualquier caso, estos están libres de bióxido de carbono gaseoso.

Se describe además que, si se preparan diagramas de fases para diferentes sistemas moleculares de materias primas, es posible seleccionar formulas moleculares que tienen temperaturas de descomposición y/o fusión bastante superiores a por lo menos 1000°C, por debajo de las cuales no solo

5 no se forma vidrio fundido o fase líquida, sino que también puede llevarse a claramente cabo la liberación del bióxido de carbono, las cuales son seleccionadas de puntos invariantes o de puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de fases de dichos sistemas moleculares, y combinarlas para llegar o aproximarse a la formula molecular del vidrio

10 deseada, completando ésta mediante sílice pura cuando sea necesario.

Se menciona también que algunos de los mencionados diagramas de fase pueden encontrarse en las publicaciones de K. A. Shahid & F. P. Glosser "Phase equilibria in the glass forming region of the system Na₂O-CaO-MgO-SiO₂" (Equilibrio de fases en la región de formación de vidrio del sistema Na₂O-CaO-MgO-SiO₂) publicada en Physics and Chemistry of Glasses Vol. 13 No. 2 Abril 1972; y de G. W. Morey y N. L. Bowen, "Corner of system Na₂O-CaO-SiO₂" (Esquina del sistema Na₂O-CaO-SiO₂) publicada por la Soc. Glass Technol., 9pp. 232, 233 (1925).

Dicha patente menciona que el objetivo que se busca, es saturar el

20 sodio, calcio y en general todos los elementos de la formula de vidrio, que son manejados con materias primas que contienen CO₂, para proporcionar la fórmula molecular de vidrio específica o por lo menos una mejor aproximación

de la formula molecular, completando el resto mediante suministro de arena sílice.

De esa forma, se considera que es posible proporcionar una carga pre-reaccionada de materias primas para una formula molecular de vidrio

5 especifica que:

1.- Es muy estable;

2.- Se funde más rápido y mejor;

3.- No produce burbujas debido a la descomposición de los componentes de
CO₂ contenidos en las materias primas tradicionales;

10 4.- Reacciona o funde por arriba de los 1000°C;

5.- Es preparada mediante calentamiento de materias primas típicas y su
reacción como una mezcla sólida-sólida que es descarbonatada entre 840°C y
870°C;

15 6.- Permite la posibilidad de mejorar la calidad del vidrio y/o incrementar el
régimen de producción y/o reducir la entrada térmica así como reducir las
condiciones de temperatura en el horno;

7.- Permite la posibilidad de reducir las emisiones al medio ambiente;

8.- Permite la posibilidad de incrementar la vida del horno y/o reducir el tamaño
del horno para rendimientos previamente igualados.

20 El inventor de la presente invención, ha encontrado ahora que, si se
adiciona cullet en la formulación, ya sea a granel o formando aglutinados,
sorpresivamente se obtienen las siguientes ventajas:

1. Se incrementa sorprendentemente la velocidad de procesamiento de calcinación;
2. Se mejora el grado de descarbonatación de la mezcla prácticamente al doble que cuando no se utiliza el cullet; y
- 5 3. Se presenta un impacto significativo en la formación de las estructuras cristalinas deseadas, ya que su uso permite la formación de, en su mayor parte, de silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$).

Las anteriores ventajas se comprobaron mediante los análisis de
10 difracción de rayos X realizados a las muestras de pruebas que se llevaron a cabo en tres campañas.

El mecanismo por el cual el cullet permite las mejoras mencionadas en lo que antecede, en el proceso, no es del todo conocido, pero se considera que se puede explicar por el hecho de que haya una mejor transferencia de calor
15 del cullet hacia los reactivos que se encuentran aglomerados en briquetas formadas con las formulaciones y que permiten una mejor difusión del calor, permitiendo la formación de las especies buscadas acelerando la reacción sólido-sólido,

SUMARIO DE LA INVENCION.

20 Es por lo tanto un objetivo principal de la presente invención, proporcionar un nuevo método para la preparación de cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio, que comprende agregar cullet, antes de someterse a calcinación, a cantidades

estequiométricas de substancias que contienen sistemas moleculares de sílice-sodio, sílice-sodio-calcio, sílice-sodio-magnesio, sílice-calcio-magnesio, sílice-sodio-calcio-magnesio y mezclas de los mismos, que tienen temperaturas de reacción que no forman fase líquida, que son seleccionadas de puntos invariantes o de puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de fases de dichos sistemas moleculares, para completar o 5 aproximarse a una formula molecular de vidrio deseada,

Es también un objetivo principal de la presente invención, proporcionar un método para la preparación de cargas pre-reaccionadas de materias primas 10 para la producción de formulas de vidrio, de la naturaleza anteriormente mencionada, en el cual, mediante la adición de cullet a las cargas antes de someterlas a calcinación, se incrementa sorprendentemente la velocidad de procesamiento de calcinación.

Es aún un objetivo principal de la presente invención, proporcionar un 15 método para la preparación de cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio, de la naturaleza anteriormente mencionada, mediante el cual, por la adición de cullet, a las cargas, antes de someterlas a calcinación, se mejora el grado de descarbonatación de la mezcla prácticamente al doble que cuando no se utiliza el cullet.

20 Es un objetivo principal adicional de la presente invención, proporcionar un método para la preparación de cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio, de la naturaleza anteriormente mencionada, mediante el cual, por la adición de cantidades seleccionadas de

cullet, antes de someterlas a calcinación ,se presenta un impacto significativo en la formación de las estructuras cristalinas deseadas , ya que su uso permite la formación de, en su mayor parte, de silicato de sodio y calcio.

Estos y otros objetos y ventajas del método para la preparación de
5 cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio, de la presente invención se harán aparentes de la siguiente descripción detallada de la invención, que se proporciona como modalidades específicas de la misma.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS.

10 Las Figuras 1 a 8 son diagramas del tiempo de residencia contra la temperatura del horno y el contenido de CO₂, de las pruebas llevadas a cabo con los siguientes sistemas moleculares: Na-Ca-5Si; Na-Ca-5Si (sílice de fundición); Na-Mg-4Si; Na-Mg-4Si (sílice de fundición); Na-3Ca-6Si; Na-3Ca-6Si (sílice de fundición); Na-3Ca-6Si (sílice de fundición); y Na-2Ca-3Si.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION.

En su aspecto más general, el método para preparar cargas pre-reaccionadas de material primas, con bajo contenido de bióxido de carbono, para la producción de formulas de vidrio, de la presente invención, comprende:

mezclar cantidades estequiométricas de substancias seleccionadas de
20 minerales naturales, minerales parcialmente tratados o productos intermedios de los mismos, que contienen sistemas moleculares de sílice-sodio, sílice-sodio-calcio, sílice-sodio-magnesio, sílice-calcio-magnesio, sílice-sodio-calcio-magnesio y mezclas de los mismos, que tienen temperaturas de reacción y de

liberación de CO₂, por debajo de 1000°C, que no forman una fase líquida a tales temperaturas; que son seleccionadas de puntos invariantes o de puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de fases de dichos sistemas moleculares, para completar o aproximarse a una formula de vidrio
5 deseada;

adicinar cantidades seleccionadas de cullet a la carga; y
calcinar la carga para obtener las cargas pre-reaccionadas de materias primas, para usarse en formulas de vidrio.

Por conveniencia, la mezcla preparada, con el cullet adicionado, se
10 somete a aglomeración, formando briquetas, que son sometidas posteriormente a calcinación.

La selección de los sistemas moleculares a partir de puntos invariantes en los diagramas de fases, fueron tomados en base a la formula molecular del vidrio deseada, como sigue:

- 15 1. Sistema Molecular Si-Na : SiNa
2. Sistema Molecular Si-Na-Ca : Si₃Na₂Ca₂
- Si₃NaCa₂
- Si₆NaCa₃
- Si₅NaCa
- 20 3. Sistema Molecular Si-Na-Mg : Si₁₂NaMg₅
- Si₆NaMg₂
- Si₄NaMg
- Si₆NaMg

Para una formula molecular para vidrio plano que comprende $\text{Si}_{73}\text{Na}_{15}\text{Ca}_9\text{Mg}_4$, los sistemas moleculares seleccionados fueron:

	$4(\text{Si}_4\text{NaMg}) = 16\text{Si}-4\text{Na}-4\text{Mg};$	$4(\text{Si}_6\text{NaMg}) = 24\text{Si}-4\text{Na}-4\text{Mg}$
5	$3(\text{Si}_6\text{NaCa}_3) = 18\text{Si}-3\text{Na}-9\text{Ca}$	$3(\text{Si}_6\text{NaCa}_3) = 18\text{Si}-3\text{Na}-9\text{Ca}$
	$8(\text{SiNa}) = \underline{8\text{Si}-8\text{Na}}$	$8(\text{SiNa}) = \underline{8\text{Si}-8\text{Na}}$
	$42\text{Si}-15\text{Na}-4\text{Mg}-9\text{Ca}$	$54\text{Si}-15\text{Na}-4\text{Mg}-9\text{Ca}$
	$\text{El resto } \underline{31\text{Si}}$	$\text{El resto } \underline{19\text{Si}}$
	$73\text{Si}-15\text{Na}-4\text{Mg}-9\text{Ca}$	$73\text{Si}-15\text{Na}-4\text{Mg}-9\text{Ca}$

Para una formula de envases de vidrio sílico-cálcico que comprende $\text{Si}_{73}\text{Na}_{15}\text{Ca}_9$, el sistema molecular seleccionado fue:

	$3(\text{Si}_6\text{NaCa}_3) = 18\text{Si}-3\text{Na}-9\text{Ca}$	$9(\text{Si}_5\text{NaCa}) = 45\text{Si}-9\text{Na}-9\text{Ca}$
15	$12(\text{SiNa}) = \underline{12\text{Si}-12\text{Na}}$	$6(\text{SiNa}) = \underline{6\text{Si}-6\text{Na}}$
	$30\text{Si}-15\text{Na}-9\text{Ca}$	$51\text{Si}-15\text{Na}-9\text{Ca}$
	$\text{El resto } \underline{43\text{Si}}$	$\text{El resto } \underline{22\text{Si}}$
	$73\text{Si}-15\text{Na}-9\text{Ca}$	$73\text{Si}-15\text{Na}-9\text{Ca}$

Para la selección de los sistemas moleculares, se llevaron primeramente 20 a cabo Análisis de Pruebas Diferenciales (Differential Test Analysis DTA) y Análisis Térmico-Gravimétricos (Thermal Gravimetric Analysis) a fin de verificar que la temperatura de descarbonatación y el hecho de que la temperatura de reacción de la carga total seleccionada quedaran por debajo de la temperatura de fusión.

En una segunda etapa, se llevaron a cabo pruebas en un horno de calcinación de cargas en el cual se procesaron 10 diferentes compuestos, extrayendo muestras de cada compuesto cada 5 minutos, analizando el contenido de CO₂ de la mitad de las muestras y analizando las características 5 de la otra mitad de las muestras por medio de un aparato de difracción de rayos X y, de los resultados, se seleccionaron 3 de los compuestos más importantes para las formulaciones de vidrio.

En una tercera etapa, se llevaron a cabo pruebas en un horno de calcinación piloto, produciendo 2 toneladas de compuestos pre-descompuestos 10 y pre-reaccionados, durante 48 horas, extrayendo muestras cada 30 minutos, analizando el contenido de CO₂ de una mitad de las muestras y analizando las características de la otra mitad de las muestras por medio de un aparato de difracción de rayos X.

Y por ultimo pero no menos importante, en una cuarta etapa, se llevaron 15 a cabo pruebas industriales, produciendo 850 toneladas de un compuesto de sodio-calcio-magnesio en un horno industrial de calcinación, mezclándolo con el resto de las materias primas requeridas para formar una formula de carga de vidrio, e introduciendo la misma en un horno de 110 toneladas de vidrio por día, sin incrementar, el régimen de producción, obteniendo los siguientes 20 resultados durante una prueba que se corrió continuamente durante 11 días:

	TIPICA	INVENCION	DIFERENCIA
TERMIAS	92	77	15
TEPERATURA DE CORONA	1 ,470°C	1,420°C	50°C
5 TEPERATURA DEL VIDRIO (A LA SALIDA DEL HORNO)	1,170°C	1,105°C	65°C
10 EMISION DE Kg/Ton PARTICULAS	0.04 Kg/Ton	0.0 Kg/Ton	0.04
15 NOx Kg/Ton	7.12 Kg/Ton	3.72 Kg/Ton	3.40

Se estima que la vida del horno se incrementa por lo menos en un año.

Los Ejemplos específicos para pruebas de la segunda etapa, extrayendo muestras de cada compuesto cada 5 minutos, analizando el contenido de CO₂ 20 en los diversos sistemas moleculares para formulaciones moleculares de vidrio, que fueron trazados respectivamente en los diagramas de las Figuras 1 a 8, fueron:

EJEMPLO 1

25

Se extrajeron y analizaron tres muestras para un sistema molecular que comprende Na-Ca-5Si, obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en la Figura 1:

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
2	5	94.4	48.2	46.2	1.1	50.82	0.43	21.85
4	15	53.4	34.6	18.8	1.1	20.68	0.43	8.89
6	25	56.8	44.2	12.6	1.1	13.86	0.43	5.96

EJEMPLO 2

- Se extrajeron y analizaron cuatro muestras para un sistema molecular
 5 que comprende Na-Ca-5Si (sílice de fundición), obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en la Figura 2:

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
2	5	61.2	42.0	19.2	1.1	21.12	0.43	9.08
4	15	56.4	47.4	9.0	1.1	9.90	0.43	4.26
6	25	46.0	43.2	2.8	1.1	3.08	0.43	1.32
8	35	46.0	43.8	2.2	1.1	2.42	0.43	1.04

EJEMPLO 3

- 10 Se extrajeron y analizaron siete muestras para un sistema molecular que comprende Na-Mg-4Si, obteniéndose los siguientes resultados, ilustrados en la Figura 3:

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
1	0	52.6	41.8	10.8	1.1	11.88	0.43	5.11
2	5	44.8	41.6	3.2	1.1	3.52	0.43	1.51
3	10	37.8	35.0	2.8	1.1	3.08	0.43	1.32
4	15	44.6	41.6	3.0	1.1	3.30	0.43	1.42
5	20	45.6	42.2	3.4	1.1	3.74	0.43	1.61
6	25	32.4	31.4	1.0	1.1	1.10	0.43	0.47
7	30	47.4	45.4	2.0	1.1	2.20	0.43	0.95

EJEMPLO 4

Se extrajeron y analizaron nueve muestras para un sistema molecular que comprende Na-Mg-4Si (sílice de fundición), obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en la Figura 4:

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
1	0	57.8	42.8	15.00	1.1	16.50	0.43	7.10
2	5	64.0	44.0	20.00	1.1	22.00	0.43	9.46
3	10	56.4	45.8	10.60	1.1	11.66	0.43	5.01
4	15	51.8	45.2	6.60	1.1	7.26	0.43	3.12
5	20	45.4	43.2	2.20	1.1	2.42	0.43	1.04
6	25	41.8	37.8	4.00	1.1	4.40	0.43	1.89
7	30	45.8	3.40	3.40	1.1	3.74	0.43	1.61
8	35	46.0	3.24	3.20	1.1	3.52	0.43	1.51
9	40	36.8	436.4	4.00	1.1	4.40	0.43	1.89

5

EJEMPLO 5

Se extrajeron y analizaron nueve muestras para un sistema molecular que comprende Na-3Ca-6Si, obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en la Figura 5:

10

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
1	5	52.4	42.4	10.0	1.1	11.00	0.43	4.73
2	10	42.2	35.6	6.6	1.1	7.26	0.43	3.12
3	15	48.8	46.0	2.8	1.1	3.08	0.43	1.32
4	20	44.6	42.4	2.2	1.1	2.42	0.43	1.04
5	25	45.6	43.6	2.0	1.1	2.20	0.43	0.95
6	30	41.8	39.8	2.0	1.1	2.20	0.43	0.95
7	35	37.6	36.0	1.6	1.1	1.76	0.43	0.76
8	40	47.6	45.4	2.2	1.1	2.42	0.43	1.04
9	45	42.4	40.4	2.0	1.1	2.20	0.43	0.95

EJEMPLO 6

Se extrajeron y analizaron once muestras para un sistema molecular que comprende Na-3Ca-6Si (sílice de fundición), obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en la Figura 6:

Muestra #	Min.	Lectura Inicial	Lectura Final	Inicial-Final	Factor	% CaCO ₃	Factor	% CO ₂
1	0	94.0	41.2	52.8	1.1	50.8	0.43	24.97
2	5	72.6	36.4	36.2	1.1	39.82	0.43	17.12
3	10	62.2	39.8	22.4	1.1	24.64	0.43	10.60
4	15	49.8	40.4	9.4	1.1	10.34	0.43	4.45
5	20	44.8	39.0	5.8	1.1	6.38	0.43	2.74
6	25	45.0	40.4	4.6	1.1	5.06	0.43	2.18
7	30	45.2	40.6	4.6	1.1	5.06	0.43	2.18
8	35	49.0	44.8	4.2	1.1	4.62	0.43	1.99
9	40	47.6	43.0	4.6	1.1	5.08	0.43	2.18
10	45	46.6	43.0	3.6	1.1	3.96	0.43	1.70
11	50	46.0	42.6	3.4	1.1	3.74	0.43	1.61

5

EJEMPLOS 7 y 8

Finalmente, se extrajeron y analizaron once y ocho muestras para los sistemas moleculares que comprenden Na-3Ca-6Si (sílice de fundición) y Na-2Ca-3Si, obteniéndose los siguientes resultados ilustrados en las Figuras 7 y

10 8.

Para comprobar los efectos de la adición de cullet a la mezcla de materias primas para la preparación de las cargas pre-reaccionadas, se llevaron a cabo tres campañas de experimentaciones formando briquetas de materias primas, la primera y la tercera, sin adición de cullet y en la segunda, 15 en las pruebas 8 y 9, para una formulación de tres partes de SiO₂, 2 partes de Na₂O, y una parte de CaO más una pequeña cantidad de la formulación, compuesta por tres partes de SiO₂, una parte de Na₂O y dos partes de CaO,

(identificada como 3:2:1 + 3:1:2), fue en la que se agregó aproximadamente un 20% en peso de cullet , observándose los siguientes resultados:

Tabla 1

5

Tiempo a Temperatura	Prueba 8 Temp °C CO ₂ %	Prueba 9 Temp °C CO ₂ %	Prueba 10 Temp °C CO ₂ %	Prueba 11 Temp °C CO ₂ %
75	877 0.75	875 0.55	875 5.86	877 3.24
90	885 0.78	875 0.75	879 2.75	885 2.64
105	893 0.61		875 3.26	876 1.66
120	8.73 0.61		879 2.55	874 1.12

Tabla 2

Análisis químico y Mineral de la Formula de Vidrio 5.1.1 Campaña 1

Prueba No. Corrida de Briqueta No.	Nombre de PDF#	Ángulo 2-Teta	1	2	3
SiO ₂ , % Cuarzo	33-1161	26.6°	~25-35%	~25-35%	~25-35%
Na ₄ CaSi ₃ O ₉	37-0282	48.2°	Trazas	Trazas	Trazas
Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	10-0016	33.0°, 49.6°	Trazas.	Trazas.	Trazas.
Na ₂ CaSi ₃ O ₈	12-0671	48.6°	Menor	Subord.	Menor
CaO Cal	37-1497	37.3°, 53.9°	Trazas-menor	Trazas-menor	Trazas-menor

10 Las Categorías son Mayor, Subordinado (Subord.) Menor, Trazas, y No Detectado (ND)
El enunciado de la hilera proporciona la formula, nombre o PDF, y No., y el Ángulo 2-Teta del pico que fue medido

Tabla 3

15 Análisis químico y Mineral de la Formula de Vidrio 3.2.1 + 3.1.2 Campaña 2

Prueba No. Corrida de Briqueta No.	Nombre de PDF#	Ángulo 2- Teta	8	9	10
SiO ₂ , % Cuarzo	33-1161	26.6	~1.3%	~2.0%	~5.0%
Na ₄ CaSi ₃ O ₉	37-0282	33.5°, 48.2°	Mayor	Mayor	Mayor
Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	10-0016	33.0°, 49.6°	Subord.	Subord.	Subord.
CaCO ₃	05-0586	29.3°	Menor	Menor	Menor
Na ₂ CO ₃	37-0451	30.2°	ND	ND	Trazas
CaO Cal	37-0497	37.3°, 53.8°	ND	ND	ND
Vidrio Amorfo			ND	ND	ND

Tabla 4

Análisis químico y Mineral de la Formula de Vidrio 5.1.1 + 1.1 Campaña 3

Prueba No. Corrida de Briqueta No.	Nombre de PDF#	Ángulo 2- Teta	16 Prod	17 Prod	18 Prod
			2	2	4
SiO ₂ , % Cuarzo	33-1161	26.6	~28%	~34%	~35%
Na ₂ CaSi ₃ O ₉	37-0282	33.5°, 48.2°	Menor	Menor	Menor
Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	10-0016	33.0°, 49.6°	Trazas.	Trazas	Menor.
Na ₂ CaSi ₃ O ₈	12-0671	48.6°	Menor	Menor	Menor
CaCO ₃	05-0586	29.3°	Trazas	ND	Trazas
Na ₂ CO ₃	37-0451	30.2°	Menor	Trazas	Trazas
CaO Cal	37-1497	37.3°, 53.8°	ND ND	ND ND	Trazas ND
Vidrio Amorfo					

5 Los resultados de la Tabla 1 demuestran el efecto benéfico sorprendente que tiene el cullet tanto en la velocidad de procesamiento de calcinación y el grado de descarbonatación de la carga (quedando con un contenido de entre 1 y 0.5% de CO₂), puesto que permite la penetración del calor dentro de la briqueta de mezcla de materias primas que es absorbido
 10 hacia el centro de las briquetas, dando como resultado una reacción más completa de los componentes de la mezcla. Además, en dichas pruebas 8 y 9, se logró mantener los niveles de bióxido de carbono, por debajo de la meta del 1%.

Estos datos llevaron al Inventor a definir los límites de desempeño
 15 aproximados de las cantidades de cullet que conviene adicionar la mezcla de materias primas, entre un 5 y 25% en peso, y aglomerarla antes de someterla a calcinación

Por lo que respecta al grado de formación de las estructuras cristalinas deseadas, los resultados de la tabla 3, para la campaña en la que se utilizó el

cullet, en comparación con los resultados de las tablas 2 y 4, demuestran la formación de las estructuras cristalinas $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar cargas sintéticas pre-reaccionadas, con bajo contenido de bióxido de carbono, para la producción de formulas de vidrio, que comprende las etapas de:

5 a) mezclar materias primas, minerales, minerales parcialmente tratados, productos o compuestos intermedios de los mismos, que contienen sistemas moleculares de sílice-sodio, sílice-sodio-calcio, sílice-sodio-magnesio, sílice-calcio-magnesio, sílice-sodio-calcio-magnesio y mezclas de los mismos, en cantidades estequiométricas seleccionadas de uno o más puntos invariantes o
10 puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de un diagrama de fases;

 b) adicionar cullet a la mezcla de materias primas, a fin de aumentar la velocidad de procesamiento de calcinación, el grado de descarbonatación de la carga y la formación de las estructuras cristalinas deseadas; y

15 c) calentar la mezcla a una temperatura de reacción que no forma fase líquida y que libera el CO₂ para producir dicha carga sintética pre-reaccionada que satura completamente el sodio, sodio y calcio, o el sodio, calcio y magnesio de una formula molecular de vidrio.

2. El Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se agrega arena sílice a la carga pre-reaccionada para completar el contenido de sílice de la formula de vidrio.

3. El Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se adiciona de aproximadamente 5 a 25% en peso de cullet, a la mezcla de materias primas, antes de someter la mezcla a calcinación.

4. El Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla de 5 materias primas se aglomera con el cullet antes de someterla a calcinación.

5. El Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se forman briquetas con la mezcla de materias primas y cullet, antes de someterse a calcinación.

6. El Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el contenido 10 de bióxido de carbono en las cargas pre-reaccionadas está entre 1 y 0.5% en peso.

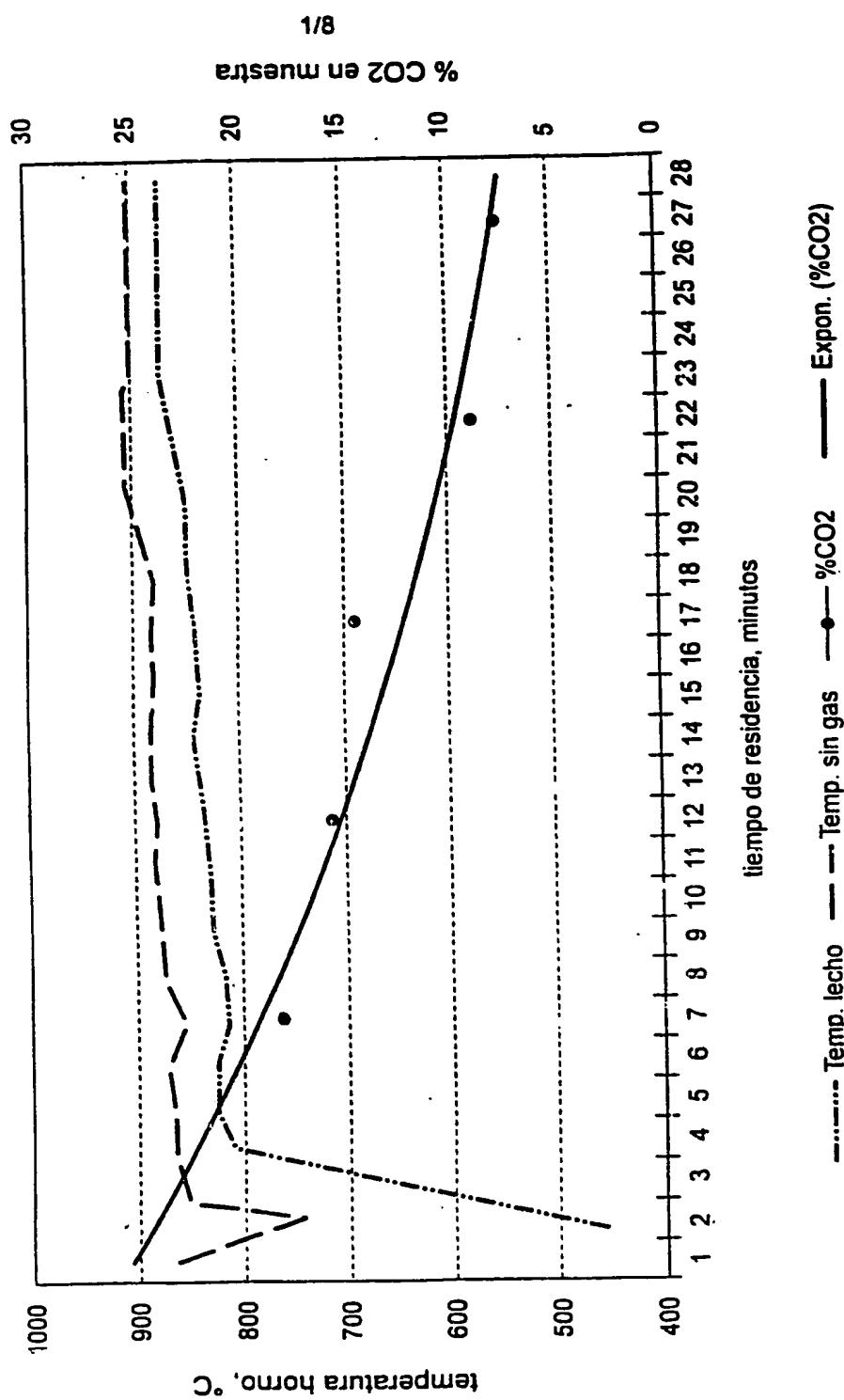


FIGURA 1

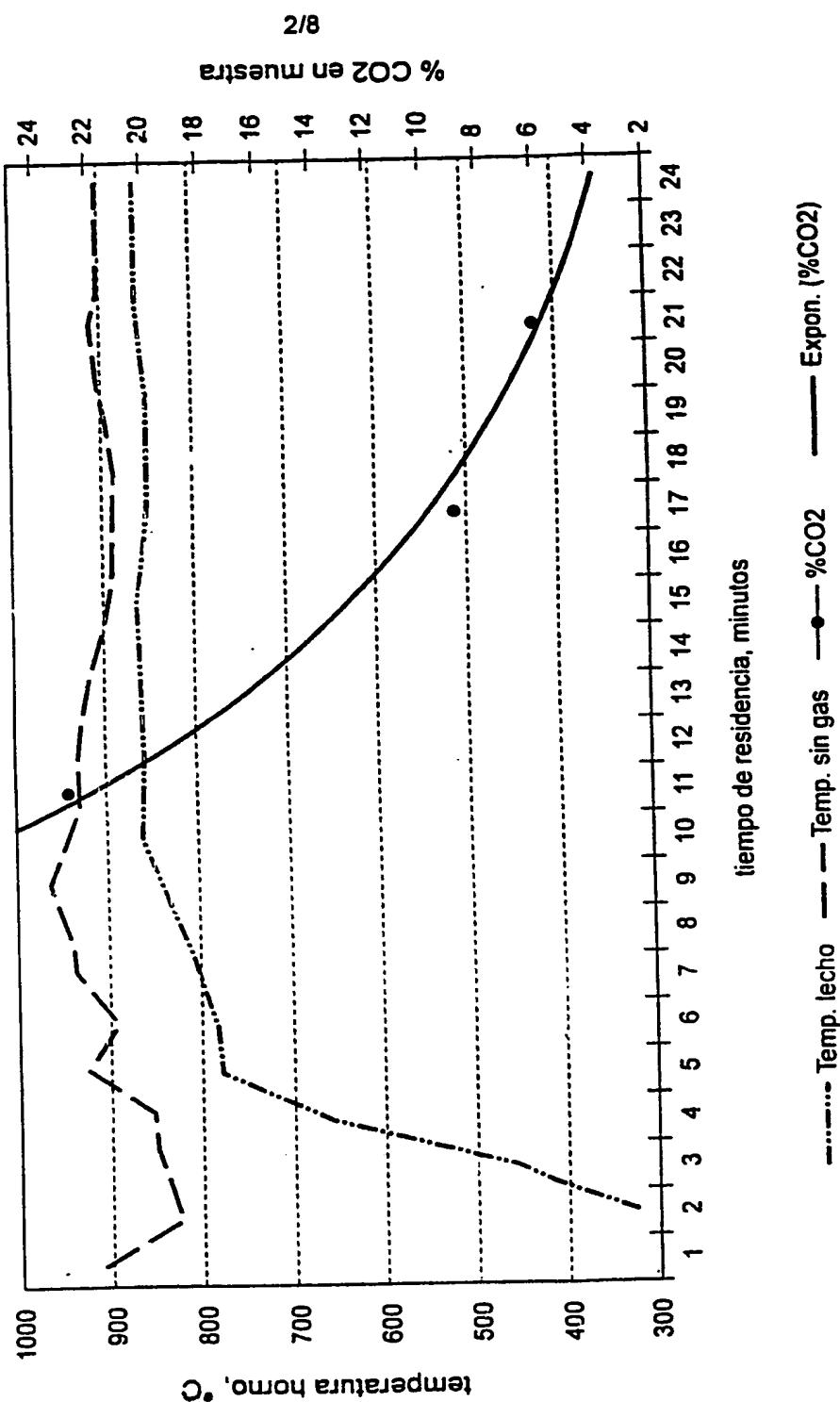


FIGURA 2

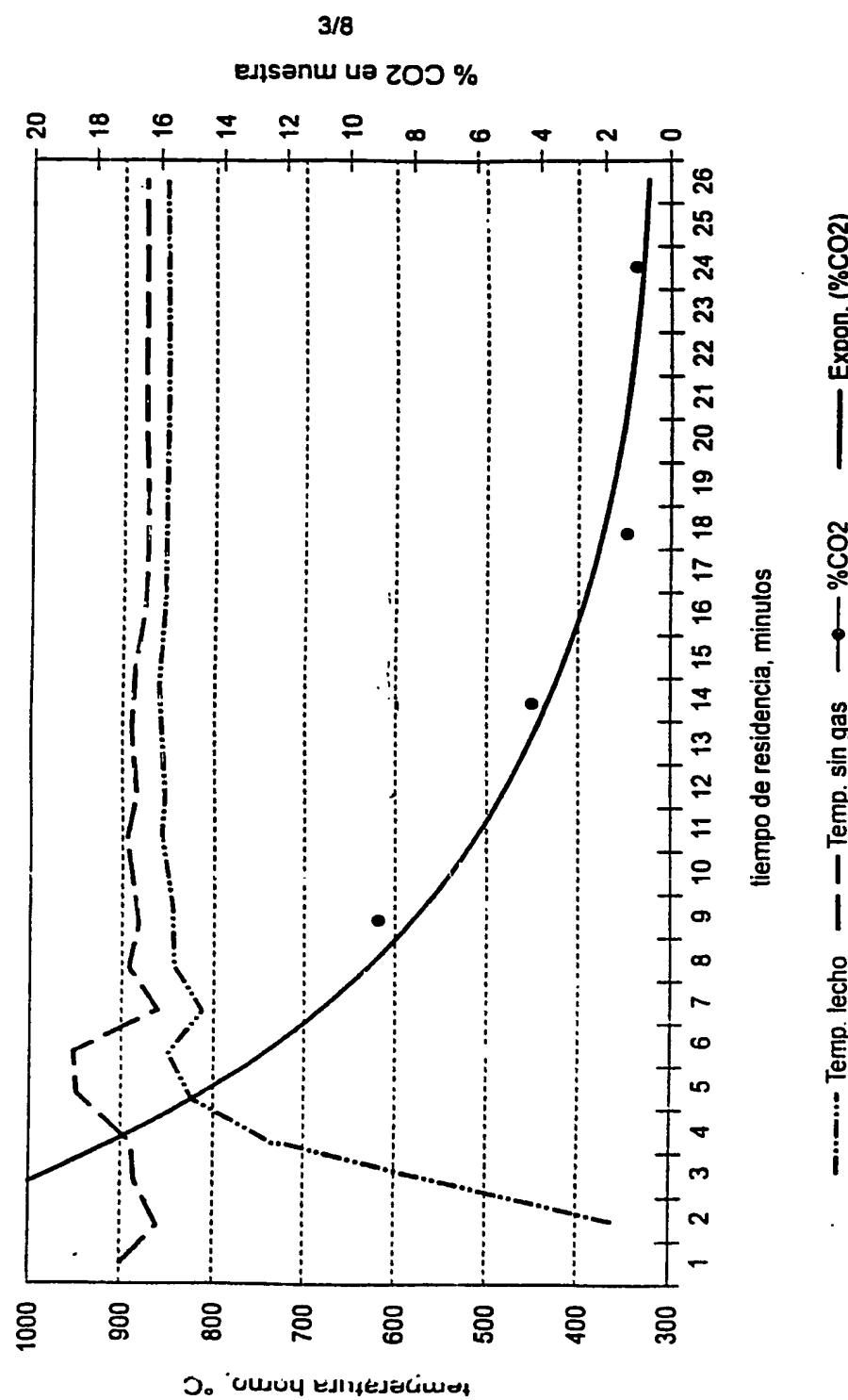


FIGURA 3

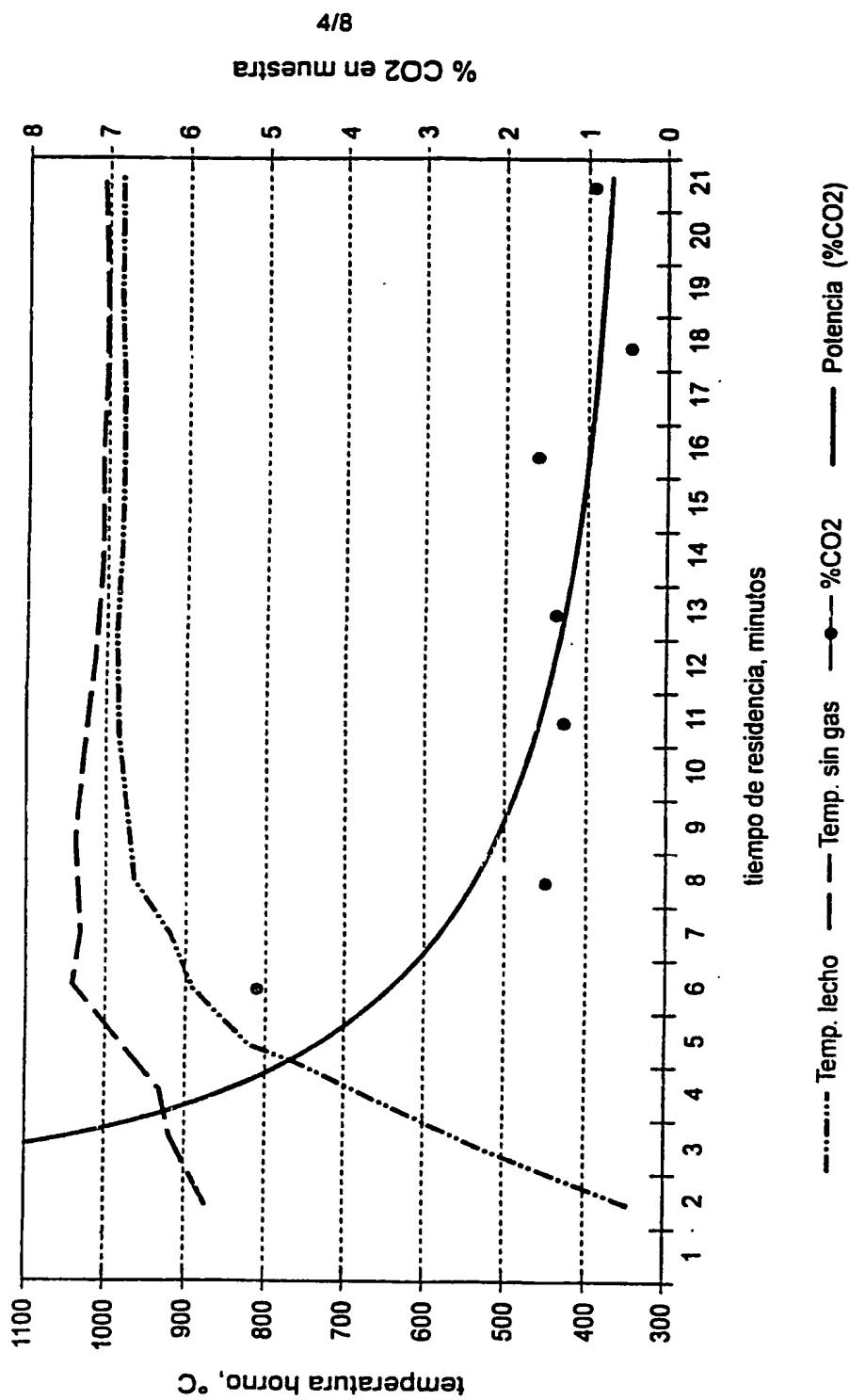


FIGURA 4

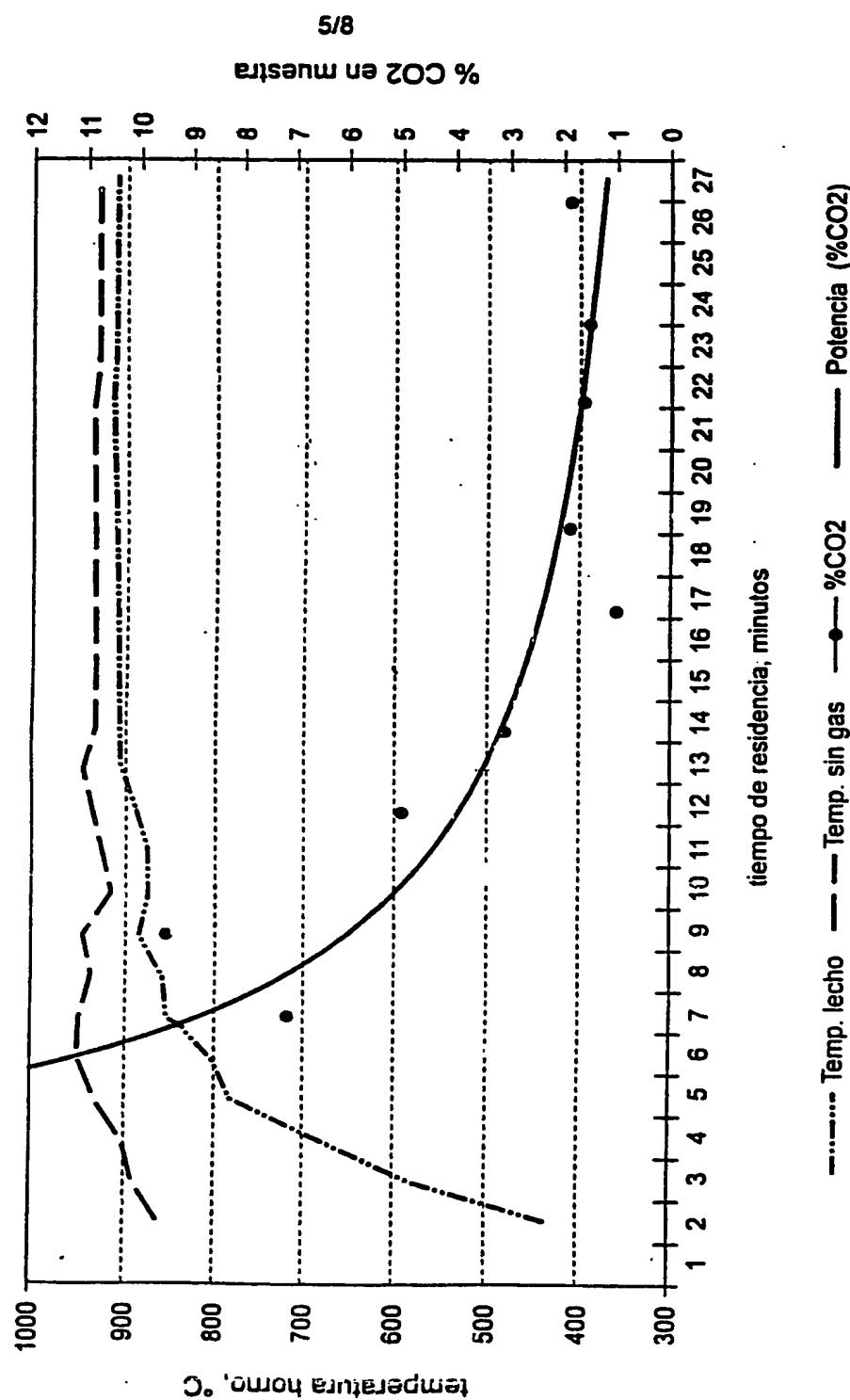


FIGURA 5

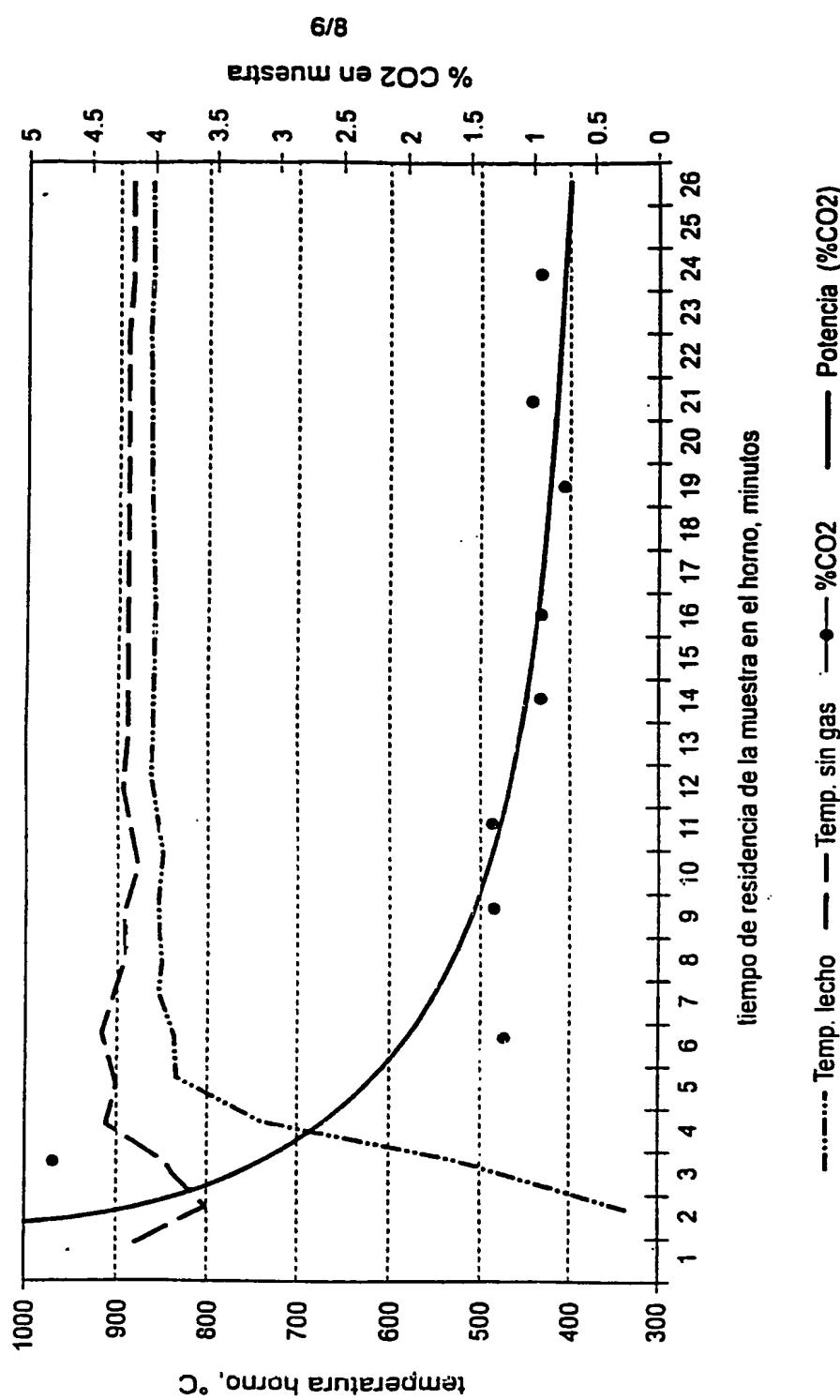


FIGURA 6

7/8

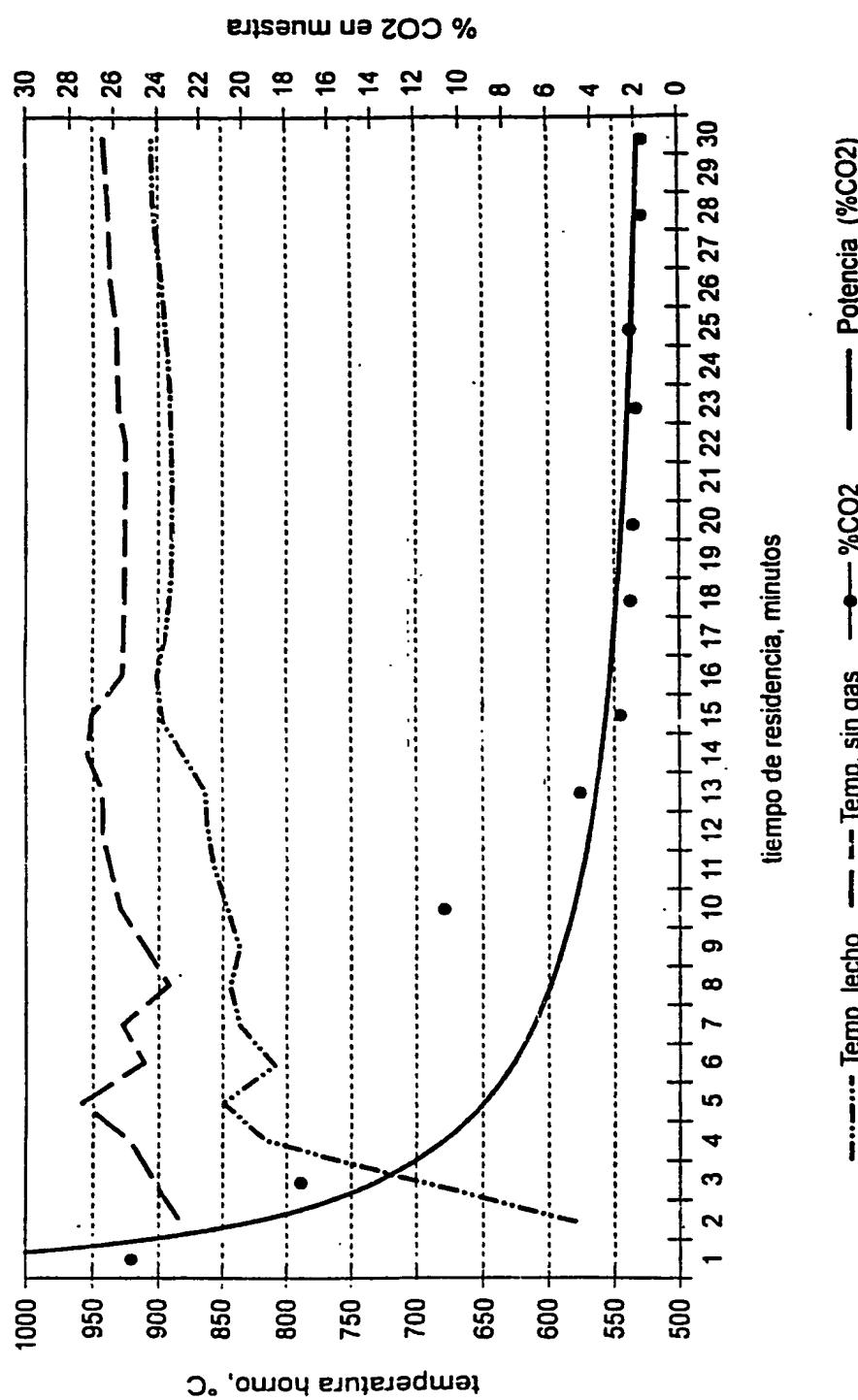


FIGURA 7

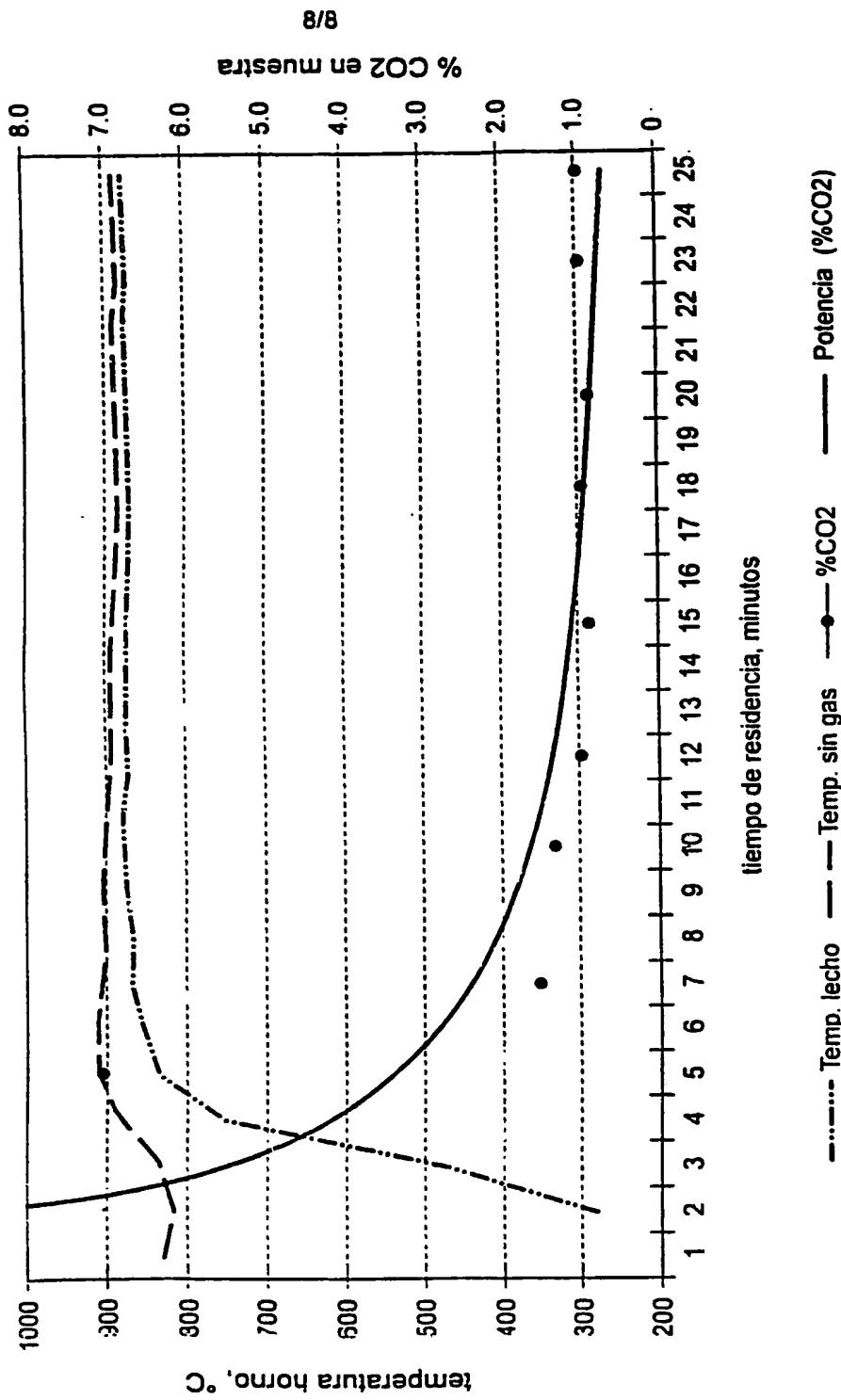


FIGURA 8

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional(43) Fecha de publicación internacional
11 de Marzo de 2004 (11.03.2004)

PCT

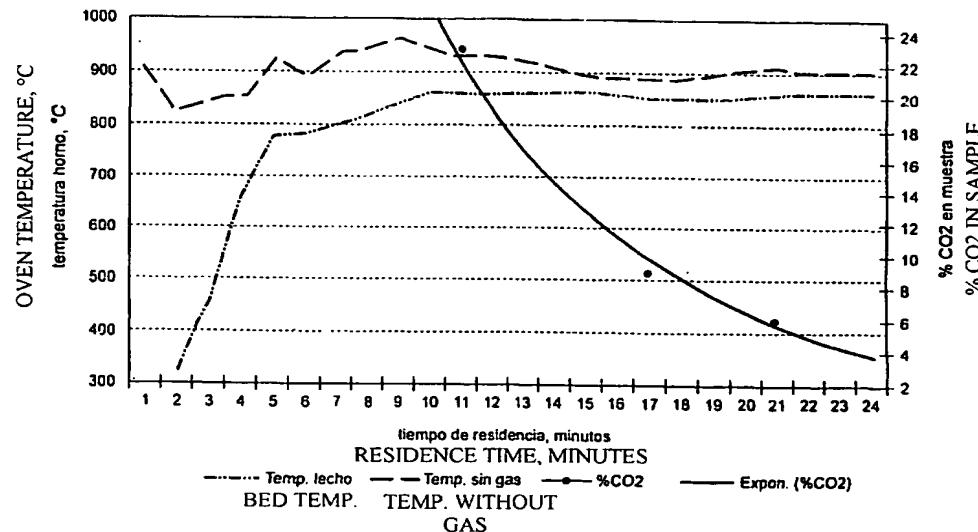
(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/020354 A3

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C03C 1/02, C03B 3/02
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2003/004705
- (22) Fecha de presentación internacional:
29 de Agosto de 2003 (29.08.2003)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
NL/a/2002/000026
30 de Agosto de 2002 (30.08.2002) MX
- (71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*): VITRO EUROPA LTD. [—/CH]; Route du Mont-Carmel 1, CH-1762 Givisiez (CH).
- (72) Inventor; e
- (75) Inventor/Solicitante (*para US solamente*): PITASZCZESNIEWSKI, Antonio [MX/MX]; Grand-Rue 13, CH-1700 Fribourg (CH).
- (74) Mandatario: OLIVIER TENORIO, Miguel Angel; Av. Ricardo Margain Zozaya No. 440, Col. Valle del Campestre, Garza García, Nuevo León 66265 (MX).
- (81) Estados designados (*nacional*): BR, CA, CN, CR, ID, KR, TR, US.
- (84) Estados designados (*regional*): patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Publicada:
— con informe de búsqueda internacional
- (88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional: 13 de Mayo de 2004

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PRE-REACTIONED BATCHES OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF GLASS FORMULAS

(54) Título: METODO PARA PREPARAR CARGAS PRE-REACCIONADAS DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DE FORMULAS DE VIDRIO



(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing pre-reacted synthetic batches, with a low content of carbon dioxide, for the production of glass formulas, which comprises mixing stoichiometric amounts of substances, containing molecular systems of silica-sodium, silica-sodium-calcium, silica-sodium-magnesium, silica-calcium-magnesium, silica-sodium-calcium-magnesium and mixtures thereof, having reaction temperatures which do not form a liquid phase, that are selected from invariant points or from points on a line connecting invariant points of phase diagrams of said molecular systems, to complete a desired molecular formula; adding cullet to the mixture; and calcining the mixture to a reaction temperature which does not form a liquid phase, wherein the CO₂ is liberated.

[Continúa en la página siguiente]



Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) Resumen: Un método para preparar cargas sintéticas pre-reaccionadas dematerias primas, con bajo contenido de bióxido de carbono, para la producción de formulas de vidrio, que comprende: mezclar cantidades estequiométricas de 5 substancias que contienen sistemas moleculares de sílice-sodio, sílice-sodio calcio, sílice-sodio-magnesio, sílice-calcio-magnesio, sílice-sodio-calcio magnesio y mezclas de los mismos, que tienen temperaturas de reacción que no forman fase líquida, que se seleccionan de puntos invariantes o de puntos en una línea que conecta puntos invariantes de diagramas de fases de dichos 10 sistemas moleculares, para completar una formula molecular deseada; adicionar cullet a la mezcla; y calcinar la mezcla a una temperatura de reacción que no forma fase líquida y que libera el CO₂.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

/IB 03/04705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C1/02 C03B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 358 870 B1 (ARCEO HUGO BOLIO ET AL) 19 March 2002 (2002-03-19) cited in the application the whole document ---	1-6
A	US 3 082 102 A (HORACE COLE ET AL) 19 March 1963 (1963-03-19) cited in the application page 1, line 61 -page 2, line 4 ---	1-6
A	US 4 920 080 A (DEMAREST JR HENRY M) 24 April 1990 (1990-04-24) cited in the application claims ---	1 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 February 2004

19/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

T/IB 03/04705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 33765 A (HOCKMAN JOHN ALBERT ;MINERALS TECH INC (US); FAIRCHILD GEORGE HENR) 8 July 1999 (1999-07-08) page 16, line 1 -page 17, line 1; claims -----	1
A	US 2 970 924 A (FOX JOSEPH C ET AL) 7 February 1961 (1961-02-07) column 2, line 22 - line 29 -----	1-6
A	US 4 188 228 A (BRZOWSKI STANLEY F) 12 February 1980 (1980-02-12) column 3, line 51 - line 69 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/IB 03/04705

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6358870	B1	19-03-2002	AU BR CA CN EG EP GR WO TR	4785300 A 0010292 A 2373042 A1 1351577 T 22246 A 1211229 A2 2000100156 A 0066505 A2 200103155 T2		17-11-2000 15-01-2002 09-11-2000 29-05-2002 30-11-2002 05-06-2002 31-01-2001 09-11-2000 22-04-2002
US 3082102	A	19-03-1963	GB BE DE FR	895293 A 571067 A 1421125 A1 1212189 A		02-05-1962 10-10-1968 22-03-1960
US 4920080	A	24-04-1990	AU AU BR CN DK EP FI JP PT ZA	598716 B2 3917589 A 8904136 A 1040568 A 407489 A 0355618 A2 893898 A 2097434 A 91494 A 8905911 A		28-06-1990 22-02-1990 10-04-1990 21-03-1990 20-02-1990 28-02-1990 20-02-1990 10-04-1990 08-03-1990 24-04-1991
WO 9933765	A	08-07-1999	US AU AU BR CA CN EP JP NO PL SK TW WO US US	6287378 B1 756269 B2 2099199 A 9814514 A 2317124 A1 1283170 T 1051370 A1 2001527019 T 20003394 A 341349 A1 9342000 A3 422823 B 9933765 A1 6287997 B1 6271159 B1		11-09-2001 09-01-2003 19-07-1999 25-09-2001 08-07-1999 07-02-2001 15-11-2000 25-12-2001 29-08-2000 09-04-2001 09-04-2001 21-02-2001 08-07-1999 11-09-2001 07-08-2001
US 2970924	A	07-02-1961	NONE			
US 4188228	A	12-02-1980	NONE			

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB 03/04705

A. CLASIFICACION DE LA INVENCION

CIP 7 C03C1/02 C03B3/02

Según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o la clasificación nacional y la IPC

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP 7 C03C C03B

Otra documentación consultada además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, cuando sea aplicable, términos de búsqueda utilizados)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES

Categoría*	Identificación del documento, con indicación, cuando sea adecuado, de los pasajes pertinentes	Nº de las reivindicaciones pertinentes
X	US 6 358 870 B1 (ARCEO HUGO BOLIO ET AL) 19 de marzo 2002 (19.03.2002) citada en la solicitud todo el documento	1-6
A	US 3 082 102 A (HORACE COLE ET AL) 19 de marzo 1963 (19.03.1963) citada en la solicitud pagina 1, linea 61 - pagina 2, linea 4	1-6
A	US 4 920 080 A (DEMAREST JR HENRY M) 24 de abril 1990 (24.04.1990) citada en la solicitud reivindicaciones	1

En la continuación del Recuadro C se relacionan documentos adicionales.

Véase el Anexo de la familia de patentes.

- * Categorías especiales de documentos citados:
- "A" documento que define el estado general de la técnica que no se considera como particularmente pertinente
- "E" documento anterior, publicado en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a la misma
- "L" documento que puede plantear dudas sobre reivindicación(es) de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la especificada)
- "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio
- "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada

- "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud, pero que se cita para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención
- "X" documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que implique actividad inventiva cuando se considera el documento aisladamente
- "Y" documento de especial importancia; no puede considerarse que la invención reivindicada implique actividad inventiva cuando el documento esté combinado con otro u otros documentos, cuya combinación sea evidente para un experto en la materia
- "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes

Fecha en la que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional

9 de febrero 2004 (09.02.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

19/02/2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

Reedijk, A
Teléfono Nº

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB 03/04705

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES

Categoría*	Identificación del documento, con indicación, cuando sea adecuado, de los pasajes pertinentes	Nº de las reivindicaciones pertinentes
A	WO 99 33765 A (HOCKMAN JOHN ALBERT ;MINERALS TECH INC (US); FAIRCHILD GEORGE HENR) 8 de julio 1999 (08.07.1999) pagina 16, linea 1 - pagina 17, linea 1, reivindicaciones	1
A	US 2 970 924 A (FOX JOSEPH C ET AL) 7 de febrero 1961 (07.02.1961) columna 2, linea 22 - linea 29	1-6
A	US 4 188 228 A (BRZOZOWSKI STANLEY F) 12 de febrero 1980 (12.02.1980) columna 3, linea 51 - linea 69	1-6

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/IB 03/04705

Documento de patente citado en el informe de búsqueda		Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes		Fecha de publicación
US 6358870	B1	19-03-2002	AU BR CA CN EG EP GR WO TR	4785300 A 0010292 A 2373042 A1 1351577 T 22246 A 1211229 A2 2000100156 A 0066505 A2 200103155 T2	17-11-2000 15-01-2002 09-11-2000 29-05-2002 30-11-2002 05-06-2002 31-01-2001 09-11-2000 22-04-2002
US 3082102	A	19-03-1963	GB BE DE FR	895293 A 571067 A 1421125 A1 1212189 A	02-05-1962 10-10-1968 22-03-1960
US 4920080	A	24-04-1990	AU AU BR CN DK EP FI JP PT ZA	598716 B2 3917589 A 8904136 A 1040568 A 407489 A 0355618 A2 893898 A 2097434 A 91494 A 8905911 A	28-06-1990 22-02-1990 10-04-1990 21-03-1990 20-02-1990 28-02-1990 20-02-1990 10-04-1990 08-03-1990 24-04-1991
WO 9933765	A	08-07-1999	US AU AU BR CA CN EP JP NO PL SK TW WO US US	6287378 B1 756269 B2 2099199 A 9814514 A 2317124 A1 1283170 T 1051370 A1 2001527019 T 20003394 A 341349 A1 9342000 A3 422823 B 9933765 A1 6287997 B1 6271159 B1	11-09-2001 09-01-2003 19-07-1999 25-09-2001 08-07-1999 07-02-2001 15-11-2000 25-12-2001 29-08-2000 09-04-2001 09-04-2001 21-02-2001 08-07-1999 11-09-2001 07-08-2001
US 2970924	A	07-02-1961	NINGUNO		
US 4188228	A	12-02-1980	NINGUNO		